

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN SCIENZE BIOLOGICHE

LABORATORIO DI FISICA

Turno: _____ Nome Studenti _____

Gruppo: _____

Data _____

Al termine dell'esperienza di laboratorio:

- ciascun **GRUPPO** dovrà consegnare la seguente scheda, debitamente compilata con i dati e risultati ottenuti
- ciascuno **STUDENTE** dovrà consegnare una **RELAZIONE INDIVIDUALE** contenente:
 - 1) la risposta ai 3 quesiti (Q1, Q2 e Q3) che si trovano all'interno della scheda
 - 2) lo svolgimento dei calcoli relativi ad UNA riga della tabella al punto 5.4 della scheda (calcolo C_{mis} con suo errore e compatibilità con C_{teo})
 - 3) lo svolgimento dei calcoli relativi ad UNA colonna della tabella al punto 6 della scheda (calcolo della F con suo errore, per entrambi i metodi)

SCHEMA RIASSUNTIVO DELL'ESPERIENZA DI ELETTROLISI

1. Preparare la soluzione elettrolitica

Preparare la soluzione nel matraccio da 250 ml utilizzando come soluto 1 g di $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ e come solvente **acqua demineralizzata**. Mescolare accuratamente.

Quantità di $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ pesata: _____ +/- _____ **mg**

Concentrazione di Cu in soluzione (C_{teo}): _____ +/- _____ **g Cu/l**

Attenzione:

- Per il calcolo nella concentrazione ricordarsi di considerare i pesi atomici/molecolari: $M_{\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5}$: 249.68 g/mol - M_{Cu} : 63.55 g/mol
- L'errore sulla singola pesata è dato dalla precisione della bilancia (pari a **0.1 mg**)
- L'errore sulla concentrazione si ricava con la **formula per la propagazione per prodotti e rapporti**. L'errore sul volume è dato dalla precisione del matraccio usato (indicata sul matraccio stesso).

2. Costruire la cella elettrolitica ed il relativo circuito

2.1) Preparare una spira di rame e **pesarla. Attenzione:** prestare molto attenzione quando si pesa la spira; per essere sicuri di avere misurato un valore corretto **fare la pesata su 2 diverse bilance**. I due pesi devono essere uguali (possono differire al più di pochi decimi di milligrammo). Se si trovano discordanze tra le due misure ripetere l'operazione facendo più attenzione.

2.2) Prelevare 50 ml della soluzione precedentemente preparata e porli all'interno di un beaker **Tale volume va determinato CON ATTENZIONE mediante 5 pipettate da 10 ml**

2.3) Collegare nel modo corretto tutti gli elementi del circuito. Fare in particolar modo attenzione:

- ad aver connesso **la spira di rame (che costituisce il catodo) al polo negativo e il filamento centrale di platino al polo positivo**
- che nessun elemento metallico formi un cortocircuito (in particolare la spira di rame e il filamento centrale non devono toccarsi), in modo da essere certi che la **corrente passi solo attraverso la soluzione elettrolitica**

3. Effettuare la prima elettrolisi

Accendere l'alimentatore e nel contempo far partire il cronometro. Durante l'intera durata dell'elettrolisi verificare che la **corrente resti costante**. In caso contrario agire sul potenziometro dell'alimentatore per riportare la corrente al valore desiderato.

Al termine dell'elettrolisi spegnere l'alimentatore ed estrarre la spira facendo attenzione a **maneggiarla con cura** per evitare la perdita di parte del Cu che si è depositato. Porre la spira all'interno della stufa lasciandola asciugare all'interno per circa 3 minuti, dopo di che **pesarla nuovamente**.

Non buttare la soluzione che ha subito l'elettrolisi ma coprire il beaker con del parafilm e tenerlo da parte

4. Determinazione della costante di Faraday con il metodo della pesata e del suo errore

La costante di Faraday si ricava mediante la relazione:

$$F = \frac{M_{Cu} \cdot Q}{z \cdot m_{dep}} = \frac{M_{Cu} \cdot i \cdot \Delta t}{z \cdot m_{dep}} \quad \text{dove:}$$

- M_{Cu} = peso atomico del Cu (pari a 63.55 g/mol)

- z = valenza del Cu (pari a 2).

- Q = carica che è circolata nel circuito. Se la corrente durante l'elettrolisi è rimasta pressoché costante la carica si ricava come prodotto tra l'intensità di corrente e il tempo di durata dell'elettrolisi: $Q = i \cdot \Delta t$

- m_{dep} = massa di rame che si è depositata sul catodo. Tale massa si ricava come differenza tra il peso della spira dopo e prima dell'elettrolisi: $m_{dep} = P_2 - P_1$.

L'errore sulla costante di Faraday F si ricava con la **formula per la propagazione dei prodotti e rapporti**. Le variabili affette da errore sono:

- m_{dep} , il cui errore (per questo metodo della pesata) **si trova usando la formula della propagazione degli errori somme e differenze**

- Δt , il cui errore dipende dallo strumento utilizzato per la misura della durata dell'elettrolisi (considerando un comune cronometro, l'errore tipico è di qualche secondo)

- i , il cui errore è dato dalla precisione dell'amperometro, ed è pari all'1% del valore misurato (se si leggeva quindi una corrente di 12 mA, l'errore associato è pari a 0.12 mA)

TABELLA RIASSUNTIVA DELLA PRIMA ELETTROLISI (metodo pesata)

Peso spira prima dell'elettrolisi (mg)	Peso spira dopo l'elettrolisi (mg)	Massa di Cu depositata (mg)	Corrente i (mA)	Durata elettrolisi (s)	Costante di Faraday
$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$

5. Determinazione della costante di Faraday con il metodo della variazione di concentrazione e del suo errore

Una metodologia alternativa ed indiretta per la determinazione della massa di rame depositata sul catodo consiste nella misura della variazione di concentrazione di Cu nella soluzione che ha subito l'elettrolisi. Se infatti parte del Cu presente in soluzione va a depositarsi sul catodo, la concentrazione di Cu in soluzione dopo l'elettrolisi risulterà minore della concentrazione iniziale. Quindi conoscendo la variazione di concentrazione ed il volume di soluzione utilizzato per l'elettrolisi è possibile ricavare la massa di rame che non è più presente in soluzione al termine dell'elettrolisi.

I valori di concentrazione della soluzione si ottengono per mezzo di misure di assorbanza, effettuate mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro. L'utilizzo dello spettrofotometro richiede alcune misure preliminari atte a ricercare le migliori condizioni sperimentali di impiego dello strumento (punto 5.1), la sua precisione intrinseca (punto 5.2) e la retta di taratura (punto 5.3).

5.1 Spettro di assorbimento: ricerca $\lambda_{\max}$

Utilizzare la soluzione **preparata al punto 1 (S1)**: prelevare dal matraccio 20 ml di soluzione, versarli in un beaker e diluirli con 30 ml di ammoniaca. Si ottiene una soluzione (S2) con buone proprietà d'assorbimento della luce (ben colorata) adatta a misure con spettrofotometro

Fare con S2 una serie di misure di assorbanza (max. 10) partendo dal valore di 550 nm e variando la lunghezza d'onda della luce utilizzata alla ricerca del valore per cui si ha assorbanza massima. Ricordarsi di effettuare la sottrazione del bianco per ognuna delle lunghezze d'onda utilizzate.

Misura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ (nm)										
A										

$\lambda_{\max} =$ _____ (nm)

D'ora in avanti tutte le misure di assorbanza verranno effettuate impostando allo spettrofotometro il valore di $\lambda_{\max}$

5.2 Determinazione della precisione dello spettrofotometro

Preparare 6 cuvette e riportare nella seguente tabella l'assorbanza misurata per ognuna di esse in corrispondenza di $\lambda_{\max}$. Calcolare poi il valor medio $\bar{A}$, la deviazione standard S_A e la deviazione standard della media $S_{\bar{A}}$.

1	2	3	4	5	6

$\bar{A}$: _____

S_A : _____

$S_{\bar{A}}$: _____

5.3. Retta di taratura

Preparare 4 nuove soluzioni con concentrazioni pari a circa: 0.3 g Cu/l, 0.5 g Cu/l, 0.75 g Cu/l e 1 g Cu/l. Utilizzare i 4 matracci da 100 ml a disposizione, e **pesare la giusta quantità di sale in modo da ottenere queste concentrazioni** (ricordarsi sempre del rapporto tra peso atomico del rame e peso molecolare del sale). Per tutte e quattro le soluzioni il solvente da utilizzare è **solo ammoniaca**. **Prima di pesare fare controllare le quantità che si sono calcolate.**

Misurare l'assorbanza di ognuna delle soluzioni a disposizione (utilizzando 4 cuvette per soluzione) e calcolare il parametro α ricordando la relazione di Lambert-Beer: **$C = \alpha \cdot A$**

	$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ (mg)	Volume (ml)	Concentrazione (g Cu/l)	$\bar{A} \pm S_{\bar{A}}$	$\alpha \pm \delta_\alpha$
1	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
2	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
3	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
4	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$

Calcolarne il valore medio di alfa, applicando sia la formula delle **medie pesate** che la formula della **media aritmetica** (trascurando quindi gli errori sui singoli valori di alfa)

Medie pesate: $\bar{\alpha} =$ _____ $\delta_{\bar{\alpha}} =$ _____

Medie aritmetica: $\bar{\alpha} =$ _____ $S_{\bar{\alpha}} =$ _____

Q1) Confrontare i valori medi ottenuti e i rispettivi errori e discuterne le eventuali differenze. Nel proseguo dell'esperienza si userà il valore di alfa ricavato come media aritmetica. Giustificare tale scelta (RISPONDERE AL QUESITO NELLA RELAZIONE INDIVIDUALE DA ALLEGARE A QUESTA SCHEDA COMPILATA)

E' possibile anche verificare la legge di Lambert-Beer calcolando col metodo dei minimi quadrati la retta **$y = a \cdot x + b$** , ove, in questo caso, i valori y sono le concentrazioni delle soluzioni e i valori x sono le assorbanze misurate.

Utilizzate il computer per ricavare i coefficienti a e b ed i relativi errori:

a = _____ $\sigma_a =$ _____

b = _____ $\sigma_b =$ _____

Q2) I risultati sono in accordo con l'ipotesi b=0? (RISPONDERE AL QUESITO NELLA RELAZIONE INDIVIDUALE DA ALLEGARE A QUESTA SCHEDA COMPILATA)

Ora si hanno tutti gli elementi necessari per **determinare la costante di Faraday** relativa alla prima elettrolisi già effettuata, mediante la misura della variazione di concentrazione, e per stimarne l'errore.

5.4. Misura della concentrazione della soluzione e confronto con il valore atteso

All'inizio di ciascun giorno (giorni 2, 3 e 4) verificare la concentrazione della soluzione elettrolitica (quella del punto 1) nel seguente modo:

Prelevare dal matraccio 10 ml della soluzione, versarli in un beaker e diluirli con 20 ml di ammoniaca. Mescolare bene e riempire due cuvette, misurarle allo spettrofotometro sempre in corrispondenza della $\lambda_{\max}$ (ricordarsi sempre di usare anche una cuvetta riempita di ammoniaca per la sottrazione del bianco).

La concentrazione della soluzione usata per l'elettrolisi si trova con la seguente formula:

$$C_{mis} = \bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right)$$

dove A_1 è il valore medio di assorbanza misurato, V_1 il volume di soluzione usato per la misura di assorbanza (cioè 10 ml), V_2 il volume di ammoniaca aggiunto (cioè 20 ml), α è il valore ottenuto al punto 5.3 come media aritmetica.

L'errore su C_{mis} si ricava utilizzando la **formula generale di propagazione degli errori** (N.B. il calcolo delle derivate parziali lo si può trovare in appendice 1)

Controllare che C_{teo} (del punto 1) e C_{mis} non siano troppo diversi mediante il **calcolo della compatibilità (C.L)**

Giorno	$C_{mis} \pm \text{errore (g/l)}$	Compatibilità (CL) con C_{teo}
2°	$\pm *$	*
3°	$\pm *$	*
4°	$\pm *$	*

*** Risultati da riportare, insieme ai relativi calcoli, nella relazione individuale**

La concentrazione della soluzione DOPO l'elettrolisi (C'_{mis}) si ottiene in modo analogo a quanto appena descritto: mescolare bene la soluzione che ha subito l'elettrolisi, prelevarne 10 ml, versarli in un beaker e diluirli con 20 ml di ammoniaca. Mescolare bene e riempire due cuvette, misurarle allo spettrofotometro sempre in corrispondenza della $\lambda_{\max}$ (ricordarsi sempre di usare anche una cuvetta riempita di ammoniaca per la sottrazione del bianco).

La massa di rame non più in soluzione (e quindi depositata sulla spira) si ricava mediante la formula:

$$m_{dep} = (C_{mis} - C'_{mis}) V_{cella} \quad \rightarrow \quad m_{dep} = \bar{\alpha} \cdot \left(A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} - A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \right) \cdot V_{cella}$$

con: V_{cella} = volume di soluzione usato per l'elettrolisi (50 ml),
 V_1 = volume di soluzione usato per la misura di assorbanza prima dell'elettrolisi (10 ml)
 V_2 = volume di ammoniaca aggiunto a V_1 per la misura di assorbanza (20 ml),
 A_1 = misura di assorbanza prima dell'elettrolisi
 V_3 = volume di soluzione usato per la misura di assorbanza dopo l'elettrolisi (10 ml),
 V_4 = volume di ammoniaca aggiunto a V_3 per la misura di assorbanza (20 ml).
 A_2 = misura di assorbanza dopo l'elettrolisi

In questo caso l'errore su m_{dep} si calcola usando la **formula generale della propagazione degli errori**. I risultati delle derivate parziali rispetto alle variabili di interesse sono riportate in appendice 2.

Nella Tabella sotto riportare i dati della prima elettrolisi ottenuti con il metodo della variazione di concentrazione

TABELLA RIASSUNTIVA DELLA PRIMA ELETTROLISI (metodo concentrazione)

Assorbanza media prima dell'elettrolisi (A_1)	Assorbanza media dopo dell'elettrolisi (A_2)	Massa di Cu depositata (mg)	Corrente i (mA)	Durata elettrolisi (s)	Costante di Faraday
±	±		±	±	

6. Le altre elettrolisi

Effettuare altre 2 o 3 elettrolisi seguendo le modalità descritte per la prima, usando sempre la soluzione senza ammoniaca del punto 1. **Per ogni elettrolisi, si deve determinare la massa depositata sulla spira sia con il metodo della pesata che con il metodo della variazione di concentrazione.** Riassumere tutti i dati ottenuti nella seguente tabella.

TABELLA RIASSUNTIVA DELLE VARIE ELETTROLISI (entrambi i metodi)

	1° Elettrolisi	2° Elettrolisi	3° Elettrolisi	4° Elettrolisi
Corrente i (mA)	±	±	±	±
Durata elettrolisi (s)	±	±	±	±
Peso spira prima dell'elettrolisi (mg)	±	±	±	±
Peso spira dopo l'elettrolisi (mg)	±	±	±	±
Massa di Cu depositata (mg) – metodo pesata	±	±	±	±
F metodo della pesata	±	±	±	±
Volume di soluzione usato per l'elettrolisi (V_{cella})	±	±	±	±
Volume soluzione per misure assorbanza prima dell'elettrolisi (V_1)	±	±	±	±
Volume NH ₃ aggiunto per misure assorbanza prima dell'elettrolisi (V_2)	±	±	±	±
Assorbanza media prima dell'elettrolisi (A_1)	±	±	±	±
Volume soluzione per misure assorbanza dopo l'elettrolisi (V_3)	±	±	±	±
Volume aNH ₃ aggiunto per misure assorbanza dopo l'elettrolisi (V_4)	±	±	±	±
Assorbanza media dopo l'elettrolisi (A_2)	±	±	±	±
Massa di Cu depositata (mg) – metodo concentr.	± *	± *	± *	± *
F metodo della concentrazione	± *	± *	± *	± *

*** Risultati da riportare, insieme ai relativi calcoli, nella relazione individuale**

Per ognuno dei metodi utilizzati, **calcolare la media aritmetica dei valori di F** trovati nelle 3 o 4 elettrolisi effettuate, con il suo errore $S_{\bar{F}} = \frac{S_F}{\sqrt{N}}$ e **discuterne la compatibilità** col valore atteso (96485 C/mol, con errore assunto trascurabile) :

Metodo della pesata: $F_{media} =$ _____ +/- _____ C/mol **C.L.=**

Metodo della concentrazione : $F_{media} =$ _____ +/- _____ C/mol **C.L.=**

Q3) Infine confrontare la deviazione standard di F (S_F) ottenuta sopra con l'errore stimato con la propagazione degli errori. Commentare la concordanza o non concordanza delle 2 stime. (RISPONDERE AL QUESITO NELLA RELAZIONE INDIVIDUALE DA ALLEGARE A TALE SCHEDA COMPILATA)

Appendice

1) Si è visto come sia possibile determinare la concentrazione della soluzione per elettrolisi andando a misurare l'assorbanza di un'aliquota di quella soluzione, opportunamente diluita con ammoniacca:

$$C_{\text{mis}} = \bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right)$$

Questa formula è una espressione non riconducibile a una semplice somma o a una semplice combinazione prodotto/rapporto, quindi per calcolare l'errore su C_{mis} è necessario applicare la formula generale di propagazione degli errori:

$$\delta_{C_{\text{mis}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial \bar{\alpha}} \cdot \delta_{\bar{\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial A_1} \cdot \delta_{A_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial V_1} \cdot \delta_{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial V_2} \cdot \delta_{V_2}\right)^2} \quad (\text{A1})$$

dove:

- $\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial \bar{\alpha}} = A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1}$
- l'errore su alfa medio ($\delta_{\bar{\alpha}}$) è quanto determinato al punto 5.3: $S_{\bar{\alpha}}$
- $\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial A_1} = \bar{\alpha} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1}$
- l'errore su A_1 è dato dalla precisione dello spettrofotometro determinata al punto 5.2
- $\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial V_1} = -A_1 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{V_2}{V_1^2}$
- L'errore su V_1 (δ_{V_1}) è quello associato alla singola pipettata da 10 ml. Esso tiene conto sia dell'incertezza intrinseca dello strumento (accuratezza nella fabbricazione), sia dell'incertezza dello sperimentatore. Nel complesso l'errore su una pipettata da 10 ml è stimabile in **$\pm 0.12 \text{ ml}$** .
- $\frac{\partial C_{\text{mis}}}{\partial V_2} = A_1 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{1}{V_1}$
- L'errore su V_2 (δ_{V_2}) è quello associato a due pipettate da 10 ml. Esso risulta quindi pari a: $\delta_{V_2} = \sqrt{2} \cdot \delta_{V_1}$

Per calcolare l'errore su C_{mis} è quindi sufficiente inserire, nella formula (A1), i valori delle derivate e degli errori calcolati usando le formule sopra elencate.

2) Utilizzando il metodo della variazione di concentrazione, la massa depositata si ricava

usando la formula: $m_{\text{dep}} = (C_{\text{mis}} - C'_{\text{mis}}) V = \bar{\alpha} \cdot \left(A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} - A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \right) \cdot V_{\text{cella}}$

Anche in questo caso l'errore su m_{dep} si calcola usando la **formula generale della propagazione degli errori**. La seguente tabella (che riporta che i risultati delle derivate parziali rispetto alle variabili di interesse) facilita il calcolo dell'errore su m_{dep} .

Singoli termini della formula	1° Elettrolisi	2° Elettrolisi	3° Elettrolisi	4° Elettrolisi
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial \alpha} = \frac{m_{dep}}{\alpha}$				
$\delta_{\bar{\alpha}}$				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial A_1} = \bar{\alpha} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} \cdot V_{cella}$				
δ_{A_1}				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial V_1} = -\bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \frac{V_2}{V_1^2} \cdot V_{cella}$				
δ_{V_1}				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial V_2} = \bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \frac{V_{cella}}{V_1}$				
δ_{V_2}				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial A_2} = -\bar{\alpha} \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \cdot V_{cella}$				
δ_{A_2}				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial V_3} = \bar{\alpha} \cdot A_2 \cdot \frac{V_4}{V_3^2} \cdot V_{cella}$				
δ_{V_3}				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial V_4} = -\bar{\alpha} \cdot A_2 \cdot \frac{V_{cella}}{V_3}$				
δ_{V_4}				
$\frac{\partial m_{dep}}{\partial V_{cella}} = \frac{m_{dep}}{V_{cella}}$				
$\delta_{V_{cella}}$				
m_{dep}				
$\delta_{mdep} = \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial m_{dep}}{\partial x_j} \right)^2} \delta_{x_j}^2$				

Le modalità di calcolo dei vari errori δ_i sulle singole variabili sono già state introdotte in Appendice 1.